

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 44 43 392 A 1

21 Aktenzeichen:  
22 Anmeldetag:  
43 Offenlegungstag:

P 44 43 392.1  
6. 12. 94  
13. 6. 96

51 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
B 22 F 9/16  
C 25 C 5/02  
B 01 J 37/16  
// (B01J 37/16,31:06,  
23:00,21:00)C07F  
7/18,3/02

DE 44 43 392 A 1

71 Anmelder:  
Studiengesellschaft Kohle mbH, 45481 Mülheim, DE  
74 Vertreter:  
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,  
50667 Köln

72 Erfinder:  
Reetz, Manfred T., Prof., 45470 Mülheim, DE; Helbig,  
Wolfgang, Dipl.-Chem., 45470 Mülheim, DE; Quaiser,  
Stefan Andreas, Dipl.-Chem., 45470 Mülheim, DE

54 Elektrochemische Reduktion von Metallsalzen als Verfahren zur Herstellung von hochdispersen Metallkolloiden und trägerfixierten Metallclustern

57 Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Metall- oder Bimetallkolloiden der Teilchengröße von unter 30 nm, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Salze der Metalle der IIIb, IVb, Vb, Vlb, VIIb, VIII, Ib, Iib, IIIa, IVa oder Va Gruppen des Periodensystems oder ein Metallsalz und eine anodisch auflösende Metallanode in Gegenwart eines Leitsalzes in organischen Lösungsmitteln oder in Solvensmischungen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser im Temperaturbereich zwischen -78°C und +120°C kathodisch reduziert werden, wobei die Metallkolloide entweder als lösliche Stoffe isoliert werden oder während der Elektrolyse auf einem Träger fixiert werden können.

DE 44 43 392 A 1

## Beschreibung

Bekanntlich sind lösliche oder trägerfixierte fein-verteilte Metalle, Metallkolloide und Metallcluster wertvolle Katalysatoren in der organischen und anorganischen Chemie sowie in der Elektrochemie (Brennstoffzellen) [G. Schmid, Clusters and Colloids, VCH, Weinheim 1994; J. P. Fackler, Metal-Metal Bonds and Clusters in Chemistry and Catalysis, Plenum Press, New York 1990; B. C. Gates, L. Guzzi, H. Knözinger, Metal Clusters in Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1986; S. C. Davis, K. J. Klabunde, Chem. Rev. 82 (1982) 153]. Dabei werden Metallsalze durch Reduktionsmittel wie Wasserstoff, Alkohol, Formaldehyd, Hydrazin, Alkalimetalle, Anthracen-aktiviertes Magnesium oder Borhydride reduziert. Häufig werden bei der Synthese Stabilisatoren verwendet, die eine unerwünschte Metallpulverbildung verhindern. Dazu gehören Liganden (z. B. Phenanthrolin-Derivate), Polymere (z. B. Polyvinylpyrrolidon) und oberflächenaktive Substanzen (z. B. Tetraalkylammonium-Salze) [s. z. B.: G. Schmid, B. Morun, J.-O. Malm, Angew. Chem. 101 (1989) 772; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 28 (1989) 778; M. N. Vargaftik, V. P. Zagorodnikov, I. P. Stolarov, I. I. Moiseev, J. Mol. Catal. 53 (1989) 315; J. S. Bradley, J. M. Millar, E. W. Hill, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 4016; F. Porta, F. Ragani, S. Cenini, G. Scari, Gazz. Chim. Ital. 122 (1992) 361; H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joussen, B. Korall, Angew. Chem. 103 (1991) 1344; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 30 (1991) 1312; M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Maire, Colloids Surf. 5 (1982) 209; M. Boutonnet, J. Kizling, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, Appl. Catal. 20 (1986) 163; N. Toshima, T. Takashashi, H. Hirai, Chem. Lett. 1985 1245; K. Meguro, M. Toriyuka, K. Esumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 61 (1988) 341; N. Toshima, T. Takashashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 65 (1992) 400; J. Blum, Y. Sasson, A. Zoran, J. Mol. Catal. 11 (1981) 293; N. Satoh, K. Kimura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 62 (1989) 1758]. Manchmal bedient man sich der Metallverdampfung [G. Schmid, Clusters and Colloids, VCH, Weinheim 1994; J. P. Fackler, Metal-Metal Bonds and Clusters in Chemistry and Catalysis, Plenum Press, New York 1990; B. C. Gates, L. Guzzi, H. Knözinger, Metal Clusters in Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1986; S. C. Davis, K. J. Klabunde, Chem. Rev. 82 (1982) 153]. Nachteilig bei diesen Methoden sind u. a. 1) die hohen Kosten der Metallverdampfung und mancher Reduktionsmittel; 2) partielle bzw. unerwünschte Metallpulver-Bildung; 3) aufwendige Trennverfahren bei der Reinigung der Metallcluster oder Kolloide; 4) Verunreinigung durch partiellen Einbau der Reduktionsmittel (z. B. Wasserstoff oder Bor); 5) fehlende oder nur begrenzte Möglichkeit zur Steuerung der Teilchengröße. Gerade aber die gezielte bzw. einfache Steuerung der Teilchengröße bei einfacher Synthese und Isolierung wäre ein großer Fortschritt, zumal die katalytischen Eigenschaften von Metallkolloiden und Metallclustern von der Partikelgröße abhängen [A. Duteil, R. Queau, B. Chaudret, R. Mazel, C. Roucau, J. S. Bradley, Chem. Mater. 5 (1993) 341].

Bekannterweise werden zur herkömmlichen Metallpulverproduktion auch elektrochemische Verfahren verwendet, wobei entweder von einer Anodenauflösung gefolgt von Reduktion an der Kathode Gebrauch gemacht wird, oder von der Reduktion eingesetzter Metallsalze an der Kathode [N. Ibl, Chem. Ing.-Techn. 36 (1964) 601]. Diese Methoden sind preisgünstig und häufig sauber im Hinblick auf anfallende Nebenprodukte (R. Walker, A. R. B. Sanford, Chem. Ind. 1979, 642; R. Walter, Chem. ind. 1980, 260). Hierbei werden wäßrige, meist schwefelsaure Elektrolyten eingesetzt. Zwar sind so Metalle und Legierungen unterschiedlicher Morphologie darstellbar, nachteilig ist jedoch die häufig beobachtete gleichzeitige Entstehung von Metallhydriden durch  $H_2$ -Bildung an der Kathode [N. Ibl, G. Gut, M. Weber, Electrochim. Acta 18 (1973) 307]. Der größte Nachteil ist jedoch die Tatsache, daß es bislang nicht gelungen ist, lösliche nanostrukturierte Kolloide im Bereich bis 30 nm herzustellen. Vielmehr ist die pulvrige Abscheidung von Metallen als große Kristalliten im nm-Bereich die Regel.

Kürzlich wurde ein neues elektrochemisches Verfahren zur Darstellung von nanostrukturierten Metallclustern bzw. Kolloiden beschrieben, wonach eine aus einem Metallblech bestehende Anode als Metallquelle dient [M. T. Reetz, W. Helbig, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 7401; Deutsche Patentanmeldung P 44 08 512.5 vom 14.3.1994]. Nach anodischer Auflösung werden die dabei freigesetzten Metallsalze an der Kathode wieder reduziert, wobei Tetraalkylammonium-Salze als Stabilisatoren fungieren (Schema 1). Als Lösungsmittel dienen organische Solventien.

Anode:  $Me_{bulk}$  — Stabilisator —  $Me^{Z+} + ze^-$

Kathode:  $Me^{Z+} + ze^-$  —                      —  $Me_{kol}$

gesamt:  $Me_{bulk}$  — Stabilisator —  $Me_{kol}$

Schema 1.  $Me_{bulk}$  = Metallblech  
 $Me^{Z+}$  = Oxidiertes Metall als intermediäres Salz  
 $Me_{kol}$  = Metallkolloid

Die genannte Methode hat den Vorteil, daß die  $R_4N^+X^-$ -stabilisierten Metallkolloid ohne nennenswerte Nebenprodukte entstehen bzw. leicht isoliert werden können, daß die Steuerung der Teilchengröße durch

jeweilige Einstellung der Stromdichte bzw. des Überpotentials möglich ist, und daß eine Immobilisierung der Kolloide durch Fixierung auf Trägern leicht durchführbar ist. Nachteilig ist jedoch die Tatsache, daß manche Metallbleche teuer sind relativ zu den entsprechenden Metallsalzen, und daß sich manche Metallbleche, insbesondere im Falle von sehr oxidationsresistenten Metallen gar nicht oder nur schlecht anodisch auflösen lassen. Aus den Redox-Potentialen der Metalle, die tabellarisch in der einschlägigen Literatur zu finden sind [Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, Florida (USA), 1988], läßt sich letzteres Verhalten verstehen. So lassen sich Metalle wie z. B. Pt oder Rh im beschriebenen Milieu nach Schema 1 nur schlecht anodisch auflösen, was jedoch eine Voraussetzung für den Erfolg der obigen Methode ist.

Es wurde nunmehr eine elektrochemische Methode gefunden, wonach Metallsalze eingesetzt und an der Kathode reduziert werden unter Bildung von stabilisierten Metallclustern im Nanometer-Bereich. Die Erfindung ist auch dann erfolgreich, wenn Metallsalze verwendet werden, deren Metallblech-Pendant anodisch leicht auflösbar ist.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Metallkolloid-Synthese werden Metallsalze  $MX_n$  zur elektrochemischen Reduktion eingesetzt, wobei recht unterschiedliche Liganden X in Frage kommen. Neben Halogeniden (F, Cl, Br, I) seien insbesondere Carboxylate  $RCO_2^-$  (z. B. R =  $CH_3$ ,  $CF_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$ ,  $C_6H_5$ ) aus einfachen Carbonsäuren, aus Fettsäuren (z. B. R =  $C_{17}H_{35}$ ) und aus chiralen Carbonsäuren [z. B. R =  $CH(CH_3)C_6H_5$ ], Sulfonate  $RSO_3^-$  (z. B. R =  $CH_3$ ,  $CF_3$ ,  $CH_3C_6H_4$ ) und Acetylacetonate erwähnt. Die Metalle in den Salzen  $MX_n$  können Hauptgruppenelemente sein, beispielsweise Ga, In oder Tl sowie Übergangsmetalle, beispielsweise Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Pt oder Au. Als Stabilisator für die Kolloide dienen quartäre Ammonium- oder Phosphonium-Salze  $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$  bzw.  $R^1R^2R^3R^4P^+X^-$ . Die unterschiedlichsten Kombinationen von  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  sind möglich. Beispiele sind die symmetrischen Tetraalkylammonium-Salze mit  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = n$ -Butyl oder n-Octyl, die gemischten Tetraalkylammonium-Salze  $R^1 = R^2 = R^3 = Methyl$  und  $R^4 = Cetyl$  oder chirale Tetraalkylammonium-Salze, z. B. (-)-N-Dodecyl-N-methylephedriniumbromid. Aryltrialkylammonium-Salze können ebenfalls eingesetzt werden. Bei den Phosphonium-Salzen ist eine ähnliche Vielfalt ebenfalls möglich. Als Gegenionen kommen Halogenide ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), Hexafluorophosphat ( $PF_6^-$ ), Carboxylate  $RCO_2^-$  (R = Alkyl, Aryl) oder Sulfonate  $RSO_3^-$  (R = Alkyl, Aryl) in Frage, vorzugsweise jedoch die Carboxylate  $RCO_2^-$ . Typischerweise setzt man Tetraethyl- oder Tetraoctylammonium-Acetat als Stabilisator ein. Als Lösungsmittel dienen z. B. organische Solventien wie Tetrahydrofuran (THF), Toluol, Propylencarbonat, Acetonitril (ACN) oder entsprechende Mischungen, oder Mischungen aus THF und  $H_2O$  oder ACN und  $H_2O$ . Auch Mischungen aus THF und Alkoholen wie Methanol oder Ethanol oder ACN und Alkoholen können verwendet werden. Die Temperatur in der Elektrolysezelle kann zwischen  $-78^\circ C$  und  $+120^\circ C$  liegen, man wählt vorzugsweise Raumtemperatur. Als Anode bzw. Kathode wählt man die in der Elektrochemie üblichen inerten Elektrodenmaterialien, z. B. Pt-Bleche oder Graphit.

Während die Metallcluster mit den oben erwähnten stabilisierenden Ammonium- oder Phosphonium-Salzen in organischen Solventien löslich sind, wird Wasserlöslichkeit durch Verwendung von gut wasserlöslichen ionischen (kationisch, anionisch, zwitterionisch)- oder nichtionischen Stabilisatoren, gegebenenfalls in Gegenwart eines Leitsalzes wie z. B. Lithiumchlorid, Lithiumacetat oder Tetramethylammoniumacetat, ermöglicht. Als kationische Stabilisatoren dienen z. B. voll oder teilveresterte Methyltri(hydroxyethyl)ammonium oder phosphonium-Salze sowie Verbindungen des Typs  $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$  oder  $R^1R^2R^3R^4P^+X^-$  mit z. B.  $R^1 = (CH_2CH(OH)CH_2Cl)$ ,  $R^{2-4} = alkyl$  oder aryl. Zu den anionischen Stabilisatoren zählen z. B. Alkalisalze von Aminosäurederivaten wie z. B. Natrium-alkylamido-N-hydroxyethyl-glycinate oder succinate. Als zwitterionische Stabilisatoren eignen sich z. B.  $(CH_3)_2N^+(C_{12}H_{25})CH_2CH_2CH_2SO_3^-$ ,  $(CH_3)_2N^+(C_{12}H_{25})(CH_2)_xCO_2^-$  x = 1-3 oder Cocamidopropylbetaine. Zur Gruppe der nichtionischen Stabilisatoren gehören z. B. Zuckerderivate wie die kommerziell erhältlichen Substanzen der Gruppe TWEEN®, modifizierte Cyclodextrine, Polyglycoside, Octanoyl-N-methylglucamide (MEGA-8), Heptyl-glucopyranoside, Polyvinylalkohol oder auch Polyoxyethylenalkylether (BHI 35).

Mit der vorliegenden Erfindung lassen sich unterschiedlich große Metallkolloide verschiedener Metalle herstellen. Die Größe der Metallkolloide wird durch Variation der Stromdichte bestimmt, die unmittelbar Einfluß auf das Reduktionspotential der Kathode nimmt. Je größer die Überspannung, die als Abweichung des Reduktionspotentials vom Gleichgewichtspotential definiert ist, um so kleiner die Partikelgröße.

Zur Darstellung von bi- oder trimetallischen Metallkolloiden werden Gemische von zwei oder mehreren verschiedenen Metallsalzen eingesetzt. Eine weitere Methode, Metall-Legierungen in Form von stabilisierten Kolloiden herzustellen, besteht darin, daß eine leicht auflösende Metallanode (Bleche aus z. B. Al, Ti, Sn, Ni, Cu, Pd, Ag oder Au) und eine inerte Kathode (z. B. ein Platinblech) als Elektroden dienen. Dabei wird ein Metallsalz  $MX_n$  in einem üblichen Lösungsmittel zugegeben. Der elektrochemische Gesamtvorgang besteht darin, daß sich die Anode oxidativ auflöst unter Bildung eines zweiten Metallsalzes, und daß beide Metallsalze an der Kathode gleichzeitig reduziert werden unter Bildung von bimetallischen stabilisierten Kolloiden.

Zur Charakterisierung der Metallkolloide werden die üblichen analytischen Methoden herangezogen, insbesondere die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die Elementaranalyse.

Die Methode ist nicht nur kostengünstig, sie hat auch folgende Vorteile:

- 1) Einfaches Isolieren.
- 2) Praktisch keine Nebenprodukte.
- 3) Kein Einbau von Fremdkörpern wie z. B. Hydride oder Bor.
- 4) Zugänglichkeit von Metall- und Bimetallkolloiden, die mit bisherigen elektrochemischen Verfahren nicht darstellbar sind.
- 5) Einfache Möglichkeit der Steuerung der Teilchengröße durch jeweilige Einstellung der Stromdichte (bzw. Überpotential).

6) Einfache Darstellung von bimetalischen Kolloiden entweder durch Einsatz von zwei verschiedenen Metallsalzen oder durch Verwendung einer sich auflösenden Metallanode in Kombination mit einem zugesetzten Metallsalz.

7) Einfache Variation der Löslichkeit der Metallkolloide durch Wahl des Stabilisators (Löslichkeit von Pentan bis Wasser).

8) Darstellung von Halogen-freien, für die Katalyse bedeutsamen Katalysatoren.

Die erfindungsgemäß dargestellten wasserlöslichen Kolloide können zur Herstellung von stabilen wäßrigen Lösungen mit Metallgehalten von über 4 mmol Metall pro Liter verwendet werden. Auch die Herstellung wäßriger salz- oder schwefelsaurer Lösungen, wie sie z. B. für das electroless-plating Verfahren [O. J. Murphy et al., "Electrochemistry in transition: From the 20<sup>th</sup> to the 21<sup>st</sup> century", Plenum Press, New York, 1992, page 39] in der Galvanotechnik verwendet werden, ist möglich.

Zur Herstellung von trägerfixierten Metallclustern bedeckt man einen nicht-dotierten oder dotierten Träger (z. B.  $\text{TiO}_2$ ) mit einer  $\text{H}_2\text{O}$ -Lösung eines wasserlöslichen Kolloids und trennt das Wasser ab. Man erhält so auf einfache Weise einen immobilisierten Metallcluster. Alternativ kann man den Träger im Elektrolyten aufschlämmen und in seiner Gegenwart die Elektrolyse durchführen. Die dabei entstehenden Metallcluster werden in situ auf dem Träger (z. B. Kohle) fixiert.

Die erfindungsgemäß hergestellten Kolloide auf nichtdotierten oder dotierten Trägern sind hoch-aktive heterogene Katalysatoren. Sie eignen sich z. B. als Hydrierkatalysatoren bei der Hydrierung von Olefinen oder Aromaten. Eine technisch interessante Anwendung ist z. B. die partielle Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen mit trägerfixierten Ruthenium-Kolloiden oder mit bimetalischen Kolloiden (z. B.  $\text{Ru}/\text{Sn}$ ). Die erfindungsgemäß hergestellten trägerfixierten Metallcluster lassen sich auch als Katalysatoren bei Heck-Reaktionen anwenden, z. B. bei der Pd-Kolloid-katalysierten Reaktion von Brombenzol und Styrol unter Bildung von Stilben. Die heterogenen Katalysatoren eignen sich auch als Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen (insbesondere trägerfixierte Pt- und  $\text{Pt}/\text{Ru}$ -Cluster). Die erfindungsgemäß hergestellten Metallkolloide eignen sich als homogene Katalysatoren, auch in Zweiphasen-Systemen (z. B.  $\text{H}_2\text{O}/\text{Toluol}$ ), so z. B. die Betain-stabilisierten  $\text{H}_2\text{O}$ -löslichen Pd-Cluster. Die löslichen Metallcluster können auch in Polymere eingebettet werden zur Darstellung von Materialien für elektronische, optische und magnetische Anwendungen. Als Einbettungskomponente dieser Kompositmaterialien dienen organische Polymere wie z. B. Poly(p-Phenylen-vinyl), Poly(Methylmethacrylat), Polysilane und Polystyrol oder anorganische Polymere wie Zeolithe, Silikate und Metalloxide. Dabei kann das in der Technik bekannte Sol-Gel-Verfahren herangezogen werden, um die Metallcluster in amorphen metalloxidischen Materialien (z. B.  $\text{SiO}_2$ ) einzuschließen.

Die löslichen Metallcluster können auch elektrophoretisch auf Oberflächen abgeschieden werden zur Darstellung von neuen Materialien für Anwendungen in der Optik und Elektronik, z. B. Pd auf HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite).

Zur Charakterisierung der Metallkolloide werden die üblichen analytischen Methoden herangezogen, insbesondere die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die Elementaranalyse. Als weitere Untersuchungsmethode werden vergleichende TEM/Rastertunnelmikroskopische (STM)-Untersuchungen durchgeführt die eine genaue Charakterisierung der stabilisierenden Schutzhülle ermöglichen. Die folgenden Beispiele illustrieren das Detail des neuen Verfahrens, ohne daß sie eine Einschränkung oder Limitierung umfassen.

#### Beispiel 1 (P.1)

In einer Universalelektrolysezelle für 20–100 ml Elektrolyt werden 90 ml einer 0.1 m Tetrabutylammoniumacetatlösung in THF vorgelegt. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche ( $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 0.5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Alle Operationen sind unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durchzuführen. Unter Ultraschalleinwirkung wird 0.5 g  $\text{PtCl}_2$  im Elektrolyten gelöst und zwischen die Platinelektroden ein Stromfluß von 5 mA angelegt, der innerhalb von 10 Minuten auf 30 mA erhöht wird. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf 20°C gehalten. Im Laufe der Elektrolyse färbt sich der Elektrolyt tiefschwarz. Nach einem Ladungsfluß von 365 C wird die Elektrolyse beendet und der Elektrolyt in ein 200 ml Stickstoffgefäß gedrückt. Innerhalb von 2–5 Stunden fällt ein grauschwarzer Niederschlag aus. Die überstehende, leicht braun gefärbte klare Lösung wird unter Schutzgas abgedrückt, und der Niederschlag zweimal mit 10 ml Diethylether gewaschen. Eine Stunde trocknen im Ölpumpenvakuum ergibt 645 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan.

Elementaranalyse: 51% Platin. Der Rest besteht aus dem Ammoniumsalz. Dies entspricht einer Ausbeute von 90% bei einer Aufnahme von 2 Elektronen pro Platin-Ion. TEM-Aufnahmen zeigen eine enge Größenverteilung von Kolloiden, die alle 3–5 nm im Durchmesser sind und sphärische Geometrie aufweisen. Vergleichende TEM/STM Untersuchungen dieser Kolloide (adsorbiert aus einer DMF-Lösung, Substrat 200 nm Gold auf Tempax-Quarzträger) zeigen deutlich die Umhüllung der Metallkerne mit einer monomolekularen Stabilisatorschicht. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit  $\text{PtBr}_2$ ,  $\text{PtI}_2$  und Platin(II)-acetylacetonat.

#### Beispiel 2 (P.2)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Elektrolyt: 100 ml einer 0.1 m Tetrabutylammoniumacetatlösung in THF/ACN 4/1. Metallsalz: 0.5 g  $\text{PdCl}_2$ . Stromfluß: 5 mA, innerhalb von 10 Minuten auf 20 mA erhöht. Ladungsfluß: 500 C. Produkt: 440 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan.

Elementaranalyse: 62% Palladium. Ausbeute 93%. Größ : < 5 nm. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit

PdBr<sub>3</sub>, PdI<sub>2</sub> und Palladium(II)-acetylacetonat.

### Beispiel 3 (Pd)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Elektrolyt: 100 ml einer 0.1 m Tetrabutylammoniumtrifluoracetatlösung in THF. Metallsalz: 0.5 g PdCl<sub>2</sub>. Ladungsfluß: 500 C. Produkt: 458 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan. Elementaranalyse: 54% Palladium. Ausbeute: 84%. Durchmesser < 5 nm. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit PdBr<sub>2</sub>, PdI<sub>2</sub> und Palladium(II)-acetylacetonat.

### Beispiel 4 (Mo)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Elektrolyt: 50 ml einer 0.1 m Tetraoctylammoniumbromidlösung in THF. Metallsalz: 50 ml einer 0.05 in Mo<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> in THF. Ladungsfluß: 480 C. Der Elektrolyt wird in ein 200 ml Stickstoffgefäß gedrückt, und durch Zugabe von 20 ml Diethylether fällt nach kräftigem Schütteln ein grauschwarzer Niederschlag aus. Produkt: 265 mg eines schwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in THF und Toluol; unlöslich in Wasser, Diethylether, DMF, Acetonitril und Pentan. Elementaranalyse: 37% Molybdän. Ausbeute 72%. Durchmesser: 1–5 nm. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit NOct<sub>4</sub>Cl, NOct<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, NOct<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, NOct<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, NOct<sub>4</sub>OTf, NOct<sub>4</sub>OTs, POct<sub>4</sub>Cl oder POct<sub>4</sub>Br als Stabilisator.

### Beispiel 5 (Rh)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Elektrolyt: 50 ml einer 0.1 m Tetrabutylammoniumacetatlösung in THF und 50 ml einer 0.1 m Tetrabutylammoniumchloridlösung in THF. Metallsalz: 0.5 g RhCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O. Ladungsfluß: 700 C. Produkt: 440 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan.

Elementaranalyse: 46% Rhodium. Ausbeute: 92%. Durchmesser: 2-3 nm. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit RhBr<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O und RhCl<sub>3</sub>.

### Beispiel 6 (Ru)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche (4 × 4 cm<sup>2</sup> geom. Elektrodenfläche, 0.5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Metallsalz: 0.5 g RuCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf 18°C gehalten. Ladungsfluß: 650 C. Innerhalb von 24 Stunden fällt ein grauschwarzer Niederschlag aus. Produkt: 290 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan.

Elementaranalyse: 55% Ruthenium. Ausbeute: 73%. Durchmesser: < 5 nm. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit RuCl<sub>3</sub>.

### Beispiel 7 (Co)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche (4 × 4 cm<sup>2</sup> geom. Elektrodenfläche, 0.5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Metallsalz: 0.5 g CoBr<sub>2</sub>. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf 18°C gehalten. Ladungsfluß: 400 C. Die überstehende, leicht braun gefärbte klare Lösung wird unter Schutzgas abgedrückt, und der Niederschlag zweimal mit 10 ml abs. Pentan gewaschen.

Produkt: 250 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan.

Elementaranalyse: 44% Kobalt. Ausbeute: 88%. Durchmesser: < 5 nm. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit CoI<sub>2</sub>.

### Beispiel 8 (Ni)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche (4 × 4 cm<sup>2</sup> geom. Elektrodenfläche, 0.5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Metallsalz: 0.5 g NiBr<sub>2</sub>. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf 18°C gehalten. Ladungsfluß: 500 C. Die überstehende, leicht braun gefärbte klare Lösung wird unter Schutzgas abgedrückt, und der Niederschlag zweimal mit 10 ml abs. Pentan gewaschen. Produkt: 250 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan.

Elementaranalyse: 38% Nickel. Ausbeute: 86%. Durchmesser: < 5 nm. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit NiI<sub>2</sub>.

### Beispiel 9 (Os)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Metallsalz: 0.5 g OsCl<sub>3</sub>. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf 18°C gehalten. Stromfluß: 5 mA innerhalb von 5 Minuten auf 15 mA erhöht. Ladungsfluß: 500 C. Innerhalb von 24 Stunden fällt ein grauschwarzer Niederschlag aus. Produkt: 360 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und

## Pentan.

Elementaranalyse: 62% Osmium. Ausbeute: 69%. Durchmesser: < 3 nm.

## Beispiel 10 (Pa)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Elektrolyt: 100 ml einer 0.05 m Tetrabutylammonium-acetatlösung in THF. Metallsalz: 0.5 g  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ . Stromfluß: 2 mA, innerhalb von 10 Minuten auf 30 mA erhöht. Ladungsfluß: 430 C. Produkt: 318 mg eines schwarzen Pulvers. Dieses ist sehr gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan.

Elementaranalyse: 70% Palladium. Ausbeute: 95%. Durchmesser: 1–5 nm. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit  $\text{Pd}(\text{II})$ -trifluoracetat und  $\text{Pd}(\text{II})$ -trifluormethansulfonat.

## Beispiel 11 (Ga)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Metallsalz: 0.6 g  $\text{GaBr}_3$ . Stromfluß: 2 mA, innerhalb von 10 Minuten auf 20 mA erhöht. Ladungsfluß: 550 C. Produkt: 195 mg eines schwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, THF, Diethylether, Toluol, Acetonitril und Pentan.

Elementaranalyse: 61% Gallium. Ausbeute: 89%. Durchmesser: < 10 nm. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit  $\text{GaCl}_3$ .

## Beispiel 12 (In)

In einer Universalelektrolysezelle für 20–100 ml Elektrolyt werden 100 ml einer 0.1 m Tetraoctylammonium-bromidlösung in THF vorgelegt. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche ( $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 0.5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Alle Operationen sind unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durchzuführen. Unter Ultraschalleinfluß wird 0.6 g  $\text{In}(\text{OAc})_3$  im Elektrolyten gelöst und zwischen die Platinelektroden ein Stromfluß von 2 mA angelegt, der innerhalb von 10 Minuten auf 20 mA erhöht wird. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf 20°C gehalten. Im Laufe der Elektrolyse färbt sich der Elektrolyt tiefschwarz. Nach einem Ladungsfluß von 600 C wird die Elektrolyse beendet und der Elektrolyt in ein 200 ml Stickstoffgefäß gedrückt. Durch Zugabe von 15 ml sauerstofffreiem Wasser zum Elektrolyt fällt nach kräftigem Schütteln ein grauschwarzer Niederschlag aus. Nach 24 Stunden wird die überstehende, leicht braun gefärbte klare Lösung unter Schutzgas abgedrückt, und der Niederschlag zweimal mit 10 ml Diethylether gewaschen. 24 Stunden trocknen im Ölpumpenvakuum ergibt 380 mg eines schwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in THF und Toluol; unlöslich in Wasser, Diethylether, DMF, Acetonitril und Pentan.

Elementaranalyse: 55% Indium. Dies entspricht einer Ausbeute von 89% bei einer Aufnahme von 3 Elektronen pro Indium-Ion. TEM-Aufnahmen zeigen eine Größenverteilung von Kolloiden, die alle < 10 nm im Durchmesser sind und sphärische Geometrie aufweisen. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit  $\text{NOct}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NOct}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{NOct}_4\text{PF}_6$ ,  $\text{NOct}_4\text{BF}_4$ ,  $\text{NOct}_4\text{OTf}$ ,  $\text{NOct}_4\text{OTs}$ ,  $\text{POct}_4\text{Cl}$  oder  $\text{POct}_4\text{Br}$  als Stabilisator.

## Beispiel 13 (Tl)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Metallsalz: 0.5 g  $\text{Tl}(\text{OAc})_3$ . Ladungsfluß: 370 C. Produkt: 530 mg eines schwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, THF, Diethylether, Toluol, Acetonitril und Pentan.

Elementaranalyse: 36% Thallium. Ausbeute: 72%. Durchmesser 1–5 nm.

## Beispiel 14 (Pd)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 12. Metallsalz: 0.5 g  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ . Ladungsfluß: 430 C. Produkt: 288 mg eines schwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in THF und Toluol; unlöslich in Wasser, Diethylether, DMF, Acetonitril und Pentan.

Elementaranalyse: 72% Palladium. Ausbeute: 88%. Durchmesser: 3–4 nm. Vergleichende TEM/STM Untersuchungen dieser Kolloide (adsorbiert aus einer THF-Lösung, Substrat: 200 nm Gold auf Tempax-Quarzträger) zeigen deutlich die Umhüllung der Metallkerne mit einer monomolekularen Stabilisatorschicht. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit  $\text{NOct}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NOct}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{NOct}_4\text{PF}_6$ ,  $\text{NOct}_4\text{BF}_4$ ,  $\text{NOct}_4\text{OTf}$ ,  $\text{NOct}_4\text{OTs}$ ,  $\text{POct}_4\text{Cl}$  oder  $\text{POct}_4\text{Br}$  als Stabilisator.

## Beispiel 15 (Pt)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 12. Elektrolyt: 100 ml einer 0.1 m Tetraoctylammonium-bromidlösung in THF/Wasser (10/1). Metallsalz: 0.5 g  $\text{PtBr}_2$ . Ladungsfluß: 270 C. Produkt: 420 mg eines schwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in THF und Toluol; unlöslich in Wasser, Diethylether, DMF, Acetonitril und Pentan.

Elementaranalyse: 41% Platin. Ausbeute: 63%. Durchmesser: 1–10 nm. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit  $\text{NOct}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NOct}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{NOct}_4\text{PF}_6$ ,  $\text{NOct}_4\text{BF}_4$ ,  $\text{NOct}_4\text{OTf}$ ,  $\text{NOct}_4\text{OTs}$ ,  $\text{POct}_4\text{Cl}$  oder  $\text{POct}_4\text{Br}$  als Stabilisator.

## Beispiel 16 (Pd)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Elektrolyt: 100 ml einer 0.1 m Tetrabutylammoniumbromidlösung in THF. Metallsalz: 0.5 g  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ . Ladungsfluß von 430 C. Produkt: 294 mg eines schwarzen Pulvers. Dieses ist sehr gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan. 5

Elementaranalyse: 71% Palladium. Ausbeute: 89%. Durchmesser: 3–4 nm. Vergleichende TEM/STM Untersuchungen dieser Kolloide (adsorbiert aus einer DMF-Lösung, Substrat: 200 nm Gold auf Tempax-Quarzträger) zeigen deutlich die Umhüllung der Metallkerne mit einer monomolekularen Stabilisatorschicht. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit  $\text{NBu}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NBu}_4\text{I}$ ,  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ,  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ ,  $\text{NBu}_4\text{OTf}$ ,  $\text{NBu}_4\text{OTs}$ ,  $\text{PBU}_4\text{Cl}$  10 oder  $\text{PBU}_4\text{Br}$  als Stabilisator.

## Beispiel 17 (Pd)

In einer Universalelektrolysezelle für 20–100 ml Elektrolyt werden 100 ml einer auf 60°C temperierten 0.1 m Tetraoctadecylammoniumbromidlösung in THF vorgelegt. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche ( $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 0.5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Alle Operationen sind unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durchzuführen. Unter Ultraschalleinfluß oder kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer wird 0.5 g  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  im Elektrolyten gelöst und zwischen die Platinelektroden ein Stromfluß von 2 mA angelegt, der innerhalb von 10 Minuten auf 10 mA erhöht wird. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelheizung auf 60°C gehalten um den Stabilisator in Lösung zu halten. Im Laufe der Elektrolyse färbt sich der Elektrolyt tiefschwarz. Nach einem Ladungsfluß von 430 C wird die Elektrolyse beendet und der Elektrolyt in ein 200 ml Stickstoffgefäß gedrückt. Nach abkondensieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum verbleibt ein schwarzer Feststoff. Diesen löst man in 100 ml Toluol und versetzt langsam mit 20 ml einer Ethanol/Wasser (10/1) Mischung. Dabei fällt nach kräftigem Schütteln ein grauschwarzer Niederschlag aus. Nach 24 Stunden wird die überstehende, leicht braun gefärbte klare Lösung unter Schutzgas abgedrückt, und der Niederschlag zweimal mit 10 ml Diethylether gewaschen. 24 Stunden trocknen im Ölpumpenvakuum ergibt 457 mg eines grauen Pulvers. Dieses ist gut löslich in Toluol und Pentan; unlöslich in Wasser, Diethylether, DMF, THF und Acetonitril. 20

Elementaranalyse: 34% Palladium. Dies entspricht einer Ausbeute von 66% bei einer Aufnahme von 2 Elektronen pro Palladium-Ion. TEM-Aufnahmen zeigen eine Größenverteilung von Kolloiden, die alle 1–5 nm im Durchmesser sind und sphärische Geometrie aufweisen. Vergleichende TEM/STM Untersuchungen dieser Kolloide (adsorbiert aus einer Pentan-Lösung, Substrat: 200 nm Gold auf Tempax-Quarzträger) zeigen deutlich die Umhüllung der Metallkerne mit einer monomolekularen Stabilisatorschicht. 25

## Beispiel 18 (Pt)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Elektrolyt: 100 ml einer 0.1 m Tetrabutylammoniumbutanoatlösung in THF vorgelegt. Metallsalz: 0.5 g  $\text{PtBr}_2$ . Ladungsfluß: 270 C. Produkt: 316 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan. 30

Elementaranalyse: 79% Platin. Ausbeute: 91%. Durchmesser: 1–10 nm. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{PtI}_2$  und Platin(II)-acetylacetonat. 35

## Beispiel 19 (Pt)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 12. Elektrolyt: 100 ml einer 0.1 m Tetraoctylammoniumpropanoatlösung in THF vorgelegt. Metallsalz: 0.5 g  $\text{PtCl}_2$ . Ladungsfluß: 370 C. Produkt: 508 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in THF und Toluol; unlöslich in Wasser, Diethylether, DMF, Acetonitril und Pentan. 40

Elementaranalyse: 71% Platin. Ausbeute: 98%. Durchmesser: 1–10 nm. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit  $\text{PtBr}_2$ ,  $\text{PtI}_2$  und Platin(II)-acetylacetonat. 45

## Beispiel 20: (Pd)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 12. Elektrolyt: 100 ml einer 0.1 m (–)-N-Dodecyl-N-methylphedriniumbromid in THF vorgelegt. Metallsalz: 0.5 g  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ . Ladungsfluß: 430 C. Produkt: 325 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan. 55

Elementaranalyse: 65% Palladium. Ausbeute: 90%. Durchmesser: 1–5 nm. NMR-Spektroskopische Untersuchungen zeigen deutlich die Signale des Stabilisators. 60

## Beispiel 21 (Pd)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 12. Elektrolyt: 100 ml einer 0.1 m Benzylbutyldodecylammoniumbromidlösung in THF vorgelegt. Metallsalz: 0.5 g  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ . Ladungsfluß: 430 C. Produkt: 274 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in THF und Toluol; unlöslich in Wasser, Diethylether, DMF, Acetonitril und Pentan. Elementaranalyse: 78% Palladium. Ausbeute: 91%. Durchmesser: 1–5 nm. NMR-Spektroskopische Untersuchungen zeigen deutlich die Signale des Stabilisators. In gleicher Weise verlaufen Elektro- 65

lysen mit Tributyl(1-methyl)benzylammoniumbromid als Stabilisator.

### Beispiel 22 (Pd)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Elektrolyt: 100 ml einer 0.1 m 3-(Dimethyl-dodecylammonio)-propansulf nat·LiCl-Lösung in THF. Metallsalz: 0.5 g Pd(OAc)<sub>2</sub>. Stromfluß: 2 mA, innerhalb von 10 Minuten auf 15 mA erhöht. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelheizung auf 40°C gehalten. Ladungsfluß: 430 C. Produkt: 402 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in Wasser, Methanol und Ethanol; unlöslich in THF, Toluol, Diethylether, DMF, Acetonitril und Pentan.

Elementaranalyse: 52% Palladium. Ausbeute: 89%. Durchmesser: 1–10 nm. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit 3-(N,N-Dimethylstearylammionio)-propansulfonat als Stabilisator. Vergleichende TEM/STM Untersuchungen dieser Kolloide (adsorbiert aus einer wäßrigen Lösung, Substrat 200 nm Gold auf Tempax-Quarzträger) zeigen deutlich die Umhüllung der Metallkerne mit einer monomolekularen Stabilisatorschicht. Übersicht über die Löslichkeiten verschieden stabilisierter Kolloide:

Beispiel	Stabilisator	Kolloid löslich in
22	(Dimethyldodecylammonio)-propansulfonat	Wasser > Ethanol
1	Tetrabutylammonium...	DMF >> THF
4	Tetraoctylammonium...	THF > Toluol
17	Tetraoctadecylammonium...	Pentan > Toluol >> THF

### Beispiel 23 (Ru)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 22. Elektrolyt: 100 ml einer 0.1 m 3-(Dimethyl-dodecylammonio)-propansulfonat·Li<sup>+</sup>Ac-Lösung in THF. Metallsalz: 0.5 g RuCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. Ladungsfluß: 650 C. Produkt: 270 mg eines schwarzen Pulvers. Dieses ist sehr gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan.

Elementaranalyse: 58% Ruthenium. Ausbeute: 75%. Durchmesser: 1–2 nm. Vergleichende TEM/STM Untersuchungen dieser Kolloide (adsorbiert aus einer wäßrigen Lösung, Substrat 200 nm Gold auf Tempax-Quarzträger) zeigen deutlich die Umhüllung der Metallkerne mit einer monomolekularen Stabilisatorschicht.

### Beispiel 24: (Pd)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Elektrolyt: 100 ml einer 0.05 m Tetrabutylammoniumbromidlösung in Propylencarbonat. Metallsalz: 0.5 g Pd(OAc)<sub>2</sub>. Ladungsfluß: 430 C. Produkt: 550 mg eines schwarzen Pulvers. Dieses ist sehr gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan.

Elementaranalyse: 41% Palladium. Ausbeute: 96%. Durchmesser: 1–5 nm. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit NBu<sub>4</sub>Cl, NBu<sub>4</sub>I, NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, NBu<sub>4</sub>OTf, NBu<sub>4</sub>OTs, PBu<sub>4</sub>Cl oder PBu<sub>4</sub>Br als Stabilisator.

### Beispiel 25 (Pd)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Elektrolyt: 100 ml einer 0.05 m Tetrabutylammoniumbromidlösung in Acetonitril. Metallsalz: 0.5 g Pd(OAc)<sub>2</sub>. Ladungsfluß: 430 C. Produkt: 367 mg eines schwarzen Pulvers. Dieses ist sehr gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan. Elementaranalyse: 57% Palladium. Ausbeute: 89%. Durchmesser: 1–5 nm. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit NBu<sub>4</sub>Cl, NBu<sub>4</sub>I, NBu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, NBu<sub>4</sub>OTf, NBu<sub>4</sub>OTs, PBu<sub>4</sub>Cl oder PBu<sub>4</sub>Br als Stabilisator.

### Beispiel 26 (Pt)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche (4 × 4 cm<sup>2</sup> geom. Elektrodenfläche, 0.5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Stromfluß: 1 mA. Produkt: 630 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan.

Elementaranalyse: 52% Platin. Ausbeute: 90%. Durchmesser: 6–15 nm. Im Vergleich zu Beispiel 1 und Beispiel 26 führt die Elektrolyse mit kleinen Stromdichten zu größeren Kolloiden.



## Beispiel 27 (Pt)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche ( $4 \times 4 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 0,5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Stromfluß: 1 mA. Produkt: 788 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan. 5

Elementaranalyse: 38% Platin. Ausbeute: 82%. Durchmesser:  $< 2 \text{ nm}$ . Im Vergleich zu Beispiel 1 und Beispiel 25 führt die Elektrolyse mit hohen Stromdichten zu kleinen Kolloiden. 10

Beispiel	Stromdichte [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]	Kolloiddurchmesser [ $\text{nm}$ ]
25	0.06	6-15
1	10.00	3-5
26	65.00	$< 2$

## Beispiel 28 (Ru)

In einer Universalelektrolysezelle für 20–100 ml Elektrolyt werden 100 ml einer 0.1 M Tetrabutylammonium-acetatlösung in THF vorgelegt. In dieser Lösung werden 3.5 g getrocknetes und gemörsertes Aluminiumoxid als Trägermaterial suspendiert. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche ( $4 \times 4 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 0,5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Alle Operationen sind unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durchzuführen. Unter Rühren werden 0.5 g  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Elektrolyten gelöst und zwischen die Platinelektroden ein Stromfluß von 5 mA angelegt, der innerhalb von 10 Minuten auf 30 mA erhöht wird. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf  $18^\circ\text{C}$  gehalten. Im Laufe der Elektrolyse färbt sich der Elektrolyt tiefschwarz. Nach einem Ladungsfluß von 635 C wird die Elektrolyse beendet. Nach 2 Stunden wird die überstehende Lösung unter Schutzgas abgedrückt, und der verbleibende Feststoff zweimal mit 20 ml Diethylether gewaschen. 24 Stunden trocknen im Ölpumpenvakuum ergibt 3.8 g eines hellgrauen Pulvers. 25

Elementaranalyse: 3.9% Ruthenium. Dies entspricht einer Ausbeute von 68% bei einer Aufnahme von 3 Elektronen pro Ruthenium-Ion. TEM-Aufnahmen zeigen eine enge Größenverteilung von Kolloiden, die alle  $< 5 \text{ nm}$  im Durchmesser sind und sphärische Geometrie aufweisen. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit Aktivkohle,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , MgO oder Kevlar als Trägermaterial. 30

## Beispiel 29 (Pd)

In einem 150 ml Stickstoffgefäß werden 250 mg Palladiumkolloid (vgl. Beispiel 22, Metallgehalt 26%, mittlere Größe 3–5 nm) in 100 ml sauerstofffreiem Wasser gelöst. Alle Operationen sind unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durchzuführen. Unter starkem Rühren werden 5.0 g getrocknetes und gemörsertes Titandioxid zugegeben und noch weitere 50 min gerührt. Nach 2 Stunden wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abkondensiert. 24 Stunden trocknen im Ölpumpenvakuum ergibt 5.25 g eines hellgrauen Pulvers. 40

Elementaranalyse: 1.3% Palladium. TEM-Aufnahmen zeigen eine enge Größenverteilung von Kolloiden, die alle 3–5 nm im Durchmesser sind, eine sphärische Geometrie aufweisen und einzeln auf dem Träger fixiert sind. Es wird somit die gleiche Größenverteilung wie vor der Trägerfixierung beobachtet. In gleicher Weise verlaufen Trägerfixierungen unter Verwendung von Aktivkohle,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , MgO oder Kevlar als Trägermaterial. 45

## Beispiel 30 (Pd)

In einem 50 ml Stickstoffgefäß werden 100 mg Palladiumkolloid (vgl. Beispiel 14, Metallgehalt 72%, mittlere Größe 1–5 nm) in 10 ml THF gelöst. Alle Operationen sind unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durchzuführen. Unter Einsatz von Ultraschall wird eine Lösung von 0.5 g getrocknetem Poly(p-Phenyl-vinyl) in 10 ml THF zugegeben. Nach 10 min wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abkondensiert. Zwei Stunden trocknen im Ölpumpenvakuum ergibt 600 mg eines dunklen Pulvers. 50

Elementaranalyse: 12% Palladium. Das so hergestellte Pulver eignet sich sehr gut für die Herstellung von Filmen und Werkstücken. In gleicher Weise verlaufen Einbettungen unter Verwendung von PMMA und Polystyrol. 55

## Beispiel 31 (Pt, Ru)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Metallsalze: 0.25 g  $\text{PtCl}_2$  und 0.25 g  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Ladungsfluß: 530 C. Produkt: 360 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan. 60

Elementaranalyse: 42% Platin und 24% Rhodium. Ausbeute: 86%. Durchmesser:  $< 3 \text{ nm}$ . Die Energie-dispersive-Röntgen-Spotanalyse (EDX) einzelner Partikel zeigt deutlich, daß sowohl Platin als auch Rhodium in den Kolloiden vorhanden sind. Vergleichende TEM/STM Untersuchungen dieser Kolloide (adsorbiert aus einer DMF-Lösung, Substrat 200 nm Gold auf Tempax-Quarzträger) zeigen deutlich die Umhüllung der Metallkerne 65

mit einer monomolekularen Stabilisatorschicht. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit Platin aus:  $\text{PtBr}_2$ ,  $\text{PtI}_2$ , Platin(II)-acetylacetonat; Rhodium aus:  $\text{RhCl}_3$  und  $\text{RhBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

## Beispiel 32 (Pt, Rh)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Metallsalze: 450 mg  $\text{PtCl}_2$  und 50 mg  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Ladungsfluß: 400 C. Produkt: 340 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan.

Elementaranalyse: 62% Platin und 4% Rhodium. Ausbeute: 83%. Durchmesser:  $< 3$  nm. Die Energie-Dispersive-Röntgen-Spotanalyse (EDX) einzelner Partikel zeigt deutlich, daß sowohl Platin als auch Rhodium in den Kolloiden vorhanden sind. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit Platin aus:  $\text{PtBr}_2$ ,  $\text{PtI}_2$ , Platin(II)-acetylacetonat; Rhodium aus:  $\text{RhCl}_3$  und  $\text{RhBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

## Beispiel 33 (Pd)

In einer Universalelektrolysezelle für 20–100 ml Elektrolyt werden 100 ml einer 0.1 m Tetraoctylammoniumbromidlösung in THF vorgelegt. Als Elektroden dient: ein Reinplatinblech als Kathode und ein Reinkupferblech als Anode ( $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 0.5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Alle Operationen sind unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durchzuführen. Unter Ultraschalleinfluß wird 0.5 g  $\text{PdBr}_2$  im Elektrolyten gelöst und zwischen die Elektroden ein Stromfluß von 2 mA angelegt, der innerhalb von 10 Minuten auf 20 mA erhöht wird. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf  $20^\circ\text{C}$  gehalten. Im Laufe der Elektrolyse färbt sich der Elektrolyt tiefschwarz. Nach einem Ladungsfluß von 490 C wird die Elektrolyse beendet und der Elektrolyt in ein 200 ml Stickstoffgefäß gedrückt. Durch Zugabe von 15 ml sauerstofffreiem Wasser zum Elektrolyt fällt nach kräftigem Schütteln ein grauschwarzer Niederschlag aus. Nach 24 Stunden wird die überstehende, leicht braun gefärbte klare Lösung unter Schutzgas abgedrückt, und der Niederschlag zweimal mit 10 ml Diethylether gewaschen. 24 Stunden trocknen im Ölpumpenvakuum ergibt 570 mg eines schwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in THF und Toluol; unlöslich in Wasser, Diethylether, DMF, Acetonitril und Pentan.

Elementaranalyse: 35% Palladium und 15% Kupfer. Der Rest ist der Stabilisator Tetraoctylammoniumbromid. Dies entspricht einer Ausbeute von 97%. TEM-Aufnahmen zeigen eine Größenverteilung von Kolloiden, die alle 1–5 nm im Durchmesser sind und sphärische Geometrie aufweisen. Die Energie-Dispersive-Röntgen-Spotanalyse (EDX) einzelner Partikel zeigt deutlich, daß sowohl Palladium als auch Kupfer in den Kolloiden vorhanden sind. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit  $\text{NOct}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NOct}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{NOct}_4\text{PF}_6$ ,  $\text{NOct}_4\text{BF}_4$ ,  $\text{NOct}_4\text{OTf}$ ,  $\text{NOct}_4\text{OTs}$ ,  $\text{POct}_4\text{Cl}$  oder  $\text{POct}_4\text{Br}$  als Stabilisator.

## Beispiel 34 (Pt)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 32. Metallsalz: 0.5 g  $\text{PtCl}_2$ . Ladungsfluß: 495 C. Produkt: 675 mg eines schwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in THF und Toluol; unlöslich in Wasser, Diethylether, DMF, Acetonitril und Pentan.

Elementaranalyse: 53% Platin und 23% Kupfer. Ausbeute: 98%. Durchmesser: 1–5 nm. Die Energie-Dispersive-Röntgen-Spotanalyse (EDX) einzelner Partikel zeigt deutlich, daß sowohl Platin als auch Kupfer in den Kolloiden vorhanden sind. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit  $\text{NOct}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NOct}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{NOct}_4\text{PF}_6$ ,  $\text{NOct}_4\text{BF}_4$ ,  $\text{NOct}_4\text{OTf}$ ,  $\text{NOct}_4\text{OTs}$ ,  $\text{POct}_4\text{Cl}$  oder  $\text{POct}_4\text{Br}$  als Stabilisator.

## Beispiel 35 (Pt, Sn)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 32. Elektrolyt: 100 ml einer 0.1 m Tetrabutylammoniumbromidlösung in THF. Als Elektroden dient ein Reinplatinblech als Kathode und ein Zinnblech als Anode ( $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 0.5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Metallsalz: 0.5 g  $\text{PtCl}_2$ . Ladungsfluß: 800 C. Produkt: 745 mg eines schwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, THF, Toluol, Diethylether, Acetonitril und Pentan.

Elementaranalyse: 49% Platin und 36% Zinn. Ausbeute: 98%. Durchmesser: 3–5 nm. Die Energie-Dispersive-Röntgen-Spotanalyse (EDX) einzelner Partikel zeigt deutlich, daß sowohl Platin als auch Zinn in den Kolloiden vorhanden sind. Vergleichende TEM/STM Untersuchungen dieser Kolloide (adsorbiert aus einer DMF-Lösung, Substrat 200 nm Gold auf Tempax-Quarzträger) zeigen deutlich die Umhüllung der Metallkerne mit einer monomolekularen Stabilisatorschicht. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit  $\text{NBu}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NBu}_4\text{I}$ ,  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ,  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ ,  $\text{NBu}_4\text{OTf}$ ,  $\text{NBu}_4\text{OTs}$ ,  $\text{PBu}_4\text{Cl}$  oder  $\text{PBu}_4\text{Br}$  als Stabilisator.

## Beispiel 36 (Rh)

In einer Universalelektrolysezelle für 20–100 ml Elektrolyt werden 90 ml einer 0.1 m Tetrabutylammoniumacetatlösung in THF/Wasser (10/1) vorgelegt. In dieser Lösung werden 5.0 g gemörserte Aktivkohle als Trägermaterial suspendiert. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche ( $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 0.5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Alle Operationen sind unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durchzuführen. Unter Ultraschalleinwirkung wird 0.25 g  $\text{PtCl}_2$  und 0.25 g  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  im Elektrolyten gelöst und zwischen den Platinelektroden ein Stromfluß von 5 mA angelegt, der innerhalb von 10 Minuten auf 30 mA erhöht wird. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf  $20^\circ\text{C}$  gehalten. Im Laufe der Elektrolyse färbt sich der

Elektrolyt tiefschwarz. Nach einem Ladungsfluß v n 530 C wird die Elektrolyse beendet und der Elektrolyt in ein 200 ml Stickstoffgefäß gedrückt. Die überstehende, leicht braun gefärbte klare Lösung wird unter Schutzgas abgedrückt, und der verbleibende Feststoff zweimal mit 10 ml Diethylether gewaschen. Eine Stunde trocknen im Ölpumpenvakuum ergibt 5.36 g eines schwarzen Pulvers.

Elementaranalyse: 3.1% Platin und 1.7% Rhodium. Dies entspricht einer Ausbeute von 83 % bei einer Aufnahme von 2 Elektronen pro Platin-Ion und 3 Elektronen pro Rhodium-Ion. TEM-Aufnahmen zeigen eine enge Größenverteilung von Kolloiden, die alle < 3 nm im Durchmesser sind, sphärische Geometrie aufweisen und einzeln auf dem Träger fixiert sind. Die Energie-Dispersive-Röntgen-Spotanalyse (EDX) einzelner Partikel zeigt deutlich, daß sowohl Platin als auch Rhodium in den Kolloiden vorhanden sind. In gleicher Weise verlaufen Elektrolysen mit Platin aus:  $\text{PtBr}_2$ ,  $\text{PtI}_2$ , Platin(II)-acetylacetonat; Rhodium aus:  $\text{RhCl}_3$  und  $\text{RhBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

### Beispiel 37 (Pd)

In einem Kleinautoklaven werden 85 mg Palladium auf Aktivkohle (ähnlich Beispiel 28, Metallgehalt 5%) in 20 ml DMF suspendiert. Nach Zugabe von 2 mmol Brombenzol, 2 mmol Styrol und 4 mmol Tetrabutylammoniumacetat wird unter Schütteln auf 120°C erhitzt. Nach 16 h können aus der Reaktionslösung 267 mg Stilben isoliert werden. Dies entspricht einem Umsatz von 74%.

### Beispiel 38 (Rh)

In einem Kleinautoklaven werden 25 mg Rhodiumkolloid (vgl. Beispiel 15, Metallgehalt 38%) in 20 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 5 mmol Cyclohexen wird das Gefäß unter Schütteln bei 20°C einer Atmosphäre von Wasserstoff (1 bar) ausgesetzt. Nach 1 h ist die Hydrierung beendet und es können im Gaschromatogramm der Reaktionslösung ausschließlich Cyclohexan und THF nachgewiesen werden. Dies entspricht einem Umsatz von 100%.

### Beispiel 39 (Ru)

In einem Autoklaven werden 150 mg Ruthenium/Aluminiumoxid-Katalysator (ähnlich Beispiel 27, Metallgehalt 3.9%) in 25 ml Benzol und 5 ml Wasser suspendiert. Danach wird auf 145°C erhitzt und unter Rühren Wasserstoff aufgedrückt (Gesamtdruck 50 bar). Nach 25 min zeigt sich im Gaschromatogramm eine Produktverteilung von 31% Cyclohexen zu 69% Cyclohexan.

### Beispiel 40 (Pd)

In einer Universalelektrolysezelle für 20–100 ml Elektrolyt werden 10 mg Palladiumkolloid (vgl. Beispiel 2, Metallgehalt 62%) in 20 ml DMF gelöst. Als Elektroden dient ein Reinplatinblech als Kathode und ein Stück frisch abgezogener Graphit (HOPG) als Anode ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche) im Abstand von ca. 6 mm. Alle Operationen sind unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durchzuführen. Zwischen den Elektroden wird für 30 Sekunden eine Spannung von 30 Volt angelegt. Danach wird die Graphitelektrode entnommen und zweimal mit 3 ml Diethylether gewaschen. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zeigen deutlich eine Belegung der Oberfläche mit dem Kolloid.

### Beispiel 41 (Pd)

In einem 2 ml Kunststoffgefäß werden 4 mmol  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ , 1 mmol Methyltrimethoxysilan, 1 mg Palladiumkolloid (Metallgehalt 44%) und 200 µl THF unter Rühren mit 160 µl einer 0.1 m Natriumfluoridlösung in Wasser versetzt. Nach 24 h trocknen bei 50°C, werden noch für weitere 24 h im Ölpumpenvakuum letzte flüchtige Bestandteile abgetrennt. Der gemörserte Rückstand wird danach für 24 h mit Ethanol refluxiert. Nach abdekantieren wird der Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet. Elementaranalyse: 0.1% Palladium.

### Beispiel 42 (Pd)

In einem 60 ml Kleinautoklaven werden 85 mg Palladium in Sol-Gel Matrix (vgl. Beispiel 40, Metallgehalt 0.1%) in 20 ml DMF suspendiert. Nach Zugabe von 2 mmol Iodobenzol, 2 mmol Styrol und 4 mmol Tetrabutylammoniumacetat wird unter Schütteln auf 60°C erhitzt. Nach 12 h können aus der Reaktionslösung 288 mg Stilben isoliert werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 80%.

### Beispiel 43 (Y)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche ( $4 \times 4 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 0.5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Metallsalz: 0.5 g  $\text{YCl}_3$ . Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf 18°C gehalten. Ladungsfluß: 750 C. Innerhalb von 24 Stunden fällt ein grauschwarzer Niederschlag aus. Produkt: 420 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan. Elementaranalyse: 22% Yttrium. Ausbeute: 40%. Durchmesser: < 5 nm.

## Beispiel 44 (Zr)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche ( $4 \times 4 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 0,5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Metallsalz: 0,5 g  $\text{ZrCl}_4$ . Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf  $18^\circ\text{C}$  gehalten. Ladungsfluß: 825 C. Innerhalb von 24 Stunden fällt ein grauschwarzer Niederschlag aus. Produkt: 244 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan.

Elementaranalyse: 36% Zirkon. Ausbeute: 45%. Durchmesser:  $< 3 \text{ nm}$ .

## Beispiel 45 (Nb)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche ( $4 \times 4 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 0,5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Metallsalz: 0,5 g  $\text{NbBr}_5$ . Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf  $18^\circ\text{C}$  gehalten. Ladungsfluß: 500 C. Innerhalb von 24 Stunden fällt ein grauschwarzer Niederschlag aus. Produkt: 114 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan.

Elementaranalyse: 50% Niob. Ausbeute: 60%. Durchmesser:  $1-3 \text{ nm}$ .

## Beispiel 46 (Re)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche ( $4 \times 4 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 0,5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Metallsalz: 0,5 g  $\text{ReCl}_3$ . Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf  $18^\circ\text{C}$  gehalten. Ladungsfluß: 500 C. Innerhalb von 24 Stunden fällt ein grauschwarzer Niederschlag aus. Produkt: 423 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan.

Elementaranalyse: 55% Rhenium. Ausbeute: 73%. Durchmesser:  $< 5 \text{ nm}$ .

## Beispiel 47 (Yb)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche ( $4 \times 4 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 0,5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Metallsalz: 0,5 g  $\text{YbCl}_3$ . Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf  $18^\circ\text{C}$  gehalten. Ladungsfluß: 550 C. Innerhalb von 24 Stunden fällt ein grauschwarzer Niederschlag aus. Produkt: 400 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan.

Elementaranalyse: 24% Ytterbium. Ausbeute: 31%. Durchmesser:  $< 5 \text{ nm}$ .

## Beispiel 48 (U)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche ( $4 \times 4 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 0,5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Metallsalz: 0,5 g  $\text{UBr}_3$ . Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf  $18^\circ\text{C}$  gehalten. Ladungsfluß: 300 C. Innerhalb von 24 Stunden fällt ein grauschwarzer Niederschlag aus. Produkt: 425 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan.

Elementaranalyse: 36% Uran. Ausbeute: 61%. Durchmesser:  $< 3 \text{ nm}$ .

## Beispiel 49 (Cd)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche ( $4 \times 4 \text{ cm}^2$  geom. Elektrodenfläche, 0,5 mm stark) im Abstand von ca. 3 mm. Metallsalz: 0,5 g  $\text{CdBr}_2$ . Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf  $18^\circ\text{C}$  gehalten. Ladungsfluß: 350 C. Innerhalb von 24 Stunden fällt ein grauschwarzer Niederschlag aus. Produkt: 260 mg eines grauschwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, Diethylether, THF, Acetonitril, Toluol und Pentan.

Elementaranalyse: 72% Cadmium. Ausbeute: 91%. Durchmesser:  $2-10 \text{ nm}$ .

## Beispiel 50 (Bi)

Durchführung und Aufarbeitung analog zu Beispiel 1. Metallsalz: 0,5 g  $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ . Ladungsfluß: 400 C. Produkt: 223 mg eines schwarzen Pulvers. Dieses ist gut löslich in DMF; unlöslich in Wasser, THF, Diethylether, Toluol, Acetonitril und Pentan.

Elementaranalyse: 68% Thallium. Ausbeute: 56%. Durchmesser  $5-10 \text{ nm}$ .

## Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Metall- oder Bimetallkolloiden der Teilchengröße von unter  $30 \text{ nm}$ , dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Salze der Metalle der IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib, IIb, IIIa, IVa, Va oder Lanthaniden und Actiniden Gruppen des Periodensystems in Gegenwart eines Stabilisators, gegebenenfalls unter Zusatz eines Leitsalzes, in organischen Lösungsmitteln oder in Solvensmischungen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser im Temperaturbereich zwischen  $-78^\circ\text{C}$

und +120°C kathodisch reduziert werden.

2. Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Bimetallkolloiden der Teilchengröße von unter 30 nm, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Metallsalze einer Elektrolysezelle zugegeben werden, die eine oder mehrere anodisch aufzulösende Metallelektroden enthält, wobei die Metallsalze in Gegenwart eines Stabilisators, gegebenenfalls unter Zusatz eines Leitsalzes, in organischen Lösungsmitteln oder in Solvensmischungen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser im Temperaturbereich zwischen -78°C und +120°C kathodisch reduziert werden. 5

3. Verfahren zur Auftragung von Metall- und Bimetallkolloiden auf Träger, dadurch gekennzeichnet, daß Trägermaterialien mit gemäß Patentanspruch 1 und 2 hergestellten Lösungen von Metallkolloiden behandelt werden unter Adsorption der Kolloide, gefolgt von der Abtrennung des Lösungsmittels. 10

4. Verfahren zur Immobilisierung von Metallkolloiden, dadurch gekennzeichnet, daß Tetraalkoxysilane oder Alkyltrialkoxysilane oder Magnesiumalkoxylate in Gegenwart von Metall- oder Bimetallkolloiden im Rahmen des Sol-Gel Verfahrens hydrolysiert bzw. polymerisiert werden unter Einschluß der Metallkolloide. 15

5. Verfahren zur Immobilisierung von Metallkolloiden, dadurch gekennzeichnet, daß Monomerlösungen oder Monomere in Gegenwart von Metall- oder Bimetallkolloiden polymerisiert werden unter Einschluß der Metallkolloide. 15

6. Verwendung von gemäß Patentanspruch 1 und 2 erhältlichen stabilisierten Metallkolloiden zur Herstellung von neutralen, alkalischen oder sauren organischen oder wäßrigen Lösungen mit Metallgehalten von mehr als 1 mmol Metall pro Liter. 20

7. Verwendung von neutralen, alkalischen oder sauren organischen oder wäßrigen Metall- und Bimetallkolloidlösungen für das electroless-plating Verfahren. 25

25

30

35

40

45

50

55

60

65